

DEUTSCHES PATENTO 28 JAN 2005

POLICE U S / U / 581

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 AUG 2003
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 425.6
Anmeldetag: 29. Juli 2002
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Substituierte Thiazine als Materialschutzmittel
IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hieberger".

Hieberger

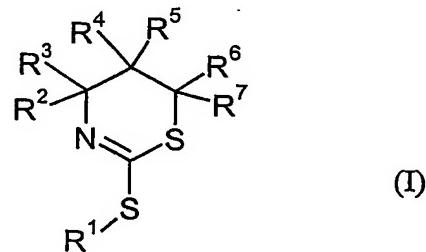
Substituierte Thiazine als Materialschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazine, Verfahren zu deren Herstellung
5 und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, neue Mischungen von Thiazinen mit anderen Wirkstoffen sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

10 Es ist in der Literatur bekannt, dass einige unsubstituierte Thiazine als land- und gartenwirtschaftliche Fungizide eingesetzt werden können (vgl. JP-A 2000-119263). Der Einsatz von Thiazinen als Biozide zum Schutz von technischen Materialien ist nicht vorbeschrieben.

15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Thiazine der allgemeinen Formel (I) bessere fungizide Wirksamkeiten besitzen als die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Stoffe. Weiterhin wurde gefunden, dass sich die neuen Thiazine der allgemeinen Formel (I) sehr gut zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall von Mikroorganismen eignen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Thiazine der allgemeinen Formel (I)



in welcher

25 R^1 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Heterocycl steht,

und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

oder

jeweils zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen,

sowie deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die genannten Alkyl-Reste geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert und enthalten 1 bis 12 C-Atome, insbesondere 1 bis 8 C-Atome. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Butyl und Octyl. Cycloalkyl steht im allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten Cycloalkylrest mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere 3 bis 7-C-Atome. Bevorzugt ist Cyclopropyl und Cyclohexyl. Aryl steht im allgemeinen für einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest, insbesondere für Phenyl und Naphthyl. Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom. Heterocyclyl steht für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen substituierten oder unsubstituierten 5 bis 7-gliedrigen Ring, insbesondere 5 oder 6-gliedrigen Ring, mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Heteroatomen und bevorzugt mit 1 bis 3 Heteroatomen. Heteroatome sind insbesondere N, O und S, bevorzugt N und S. Gegebenenfalls ist an den Heterocyclylrest ein weiterer carbocyclischer Ring ankondensiert, insbesondere ein 6-gliedriger carbocyclischer Ring, bevorzugt ein 6-gliedriger aromatischer Ring. Der

Begriff carbocyclischer Ring steht für einen gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten carbocyclischen Ring mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 3 bis 8 C-Atomen.

5 Die oben genannten Reste sind gegebenenfalls 1- bis mehrfach, gleich oder verschieden, insbesondere 1- bis 5-fach, bevorzugt 1- oder 3-fach substituiert, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom; Alkyl, insbesondere C₁-C₈-Alkyl; Cycloalkyl, insbesondere C₃-C₈-Cycloalkyl; Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₆-Halogenalkyl; Alkoxy, insbesondere C₁-C₆-Alkoxy; Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₆-Halogenalkoxy; Nitro; Nitrilo; Amino; Alkylamino oder Dialkylamino (gemeinsam als (Di)alkylamino bezeichnet, insbesondere (Di)-C₁-C₆-Alkylamino; Hydroxy; Phenyl, Biphenyl; Naphthyl; Phenoxy und Phenoxyphenyl.

15 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

20 R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder 5- bis 7-gliedriges Heterocycl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, welches gegebenenfalls einen ankondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring enthält, steht,

und

25 R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

oder

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 3-bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

5

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

10 R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo, Amino, (Di)-C₁-C₆-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, oder für 5- bis 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl substituiert ist, steht,

15

und

20

25 R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

30

oder

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R₂ bis R₇ für Wasserstoff stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

R¹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo, Amino, (Di)-C₁-C₃-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht, oder für 5- oder 6-gliedriges Heterocycl mit 1 oder 2 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, steht,

und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor,

Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituertes C₃-C₇-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

5

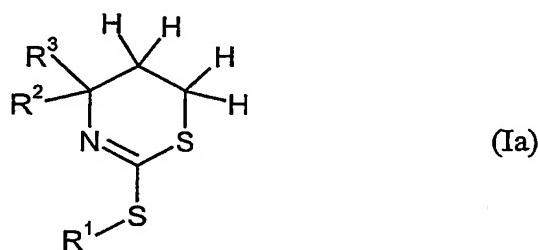
oder

10

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituierten 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

15

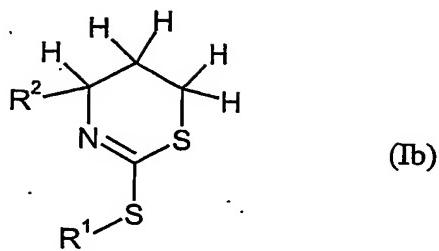
Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) a) bis j), worin jeweils R¹ die oben angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen hat:



worin

20

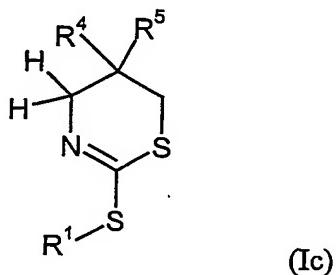
R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl stehen;



(Ib)

worin

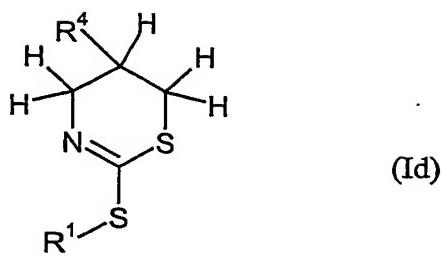
- 5 R² für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, vorzugsweise
 für C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach
 gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy
 substituiertes Phenyl, und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl
 oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor,
 10 Brom, Fluor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht;



(Ic)

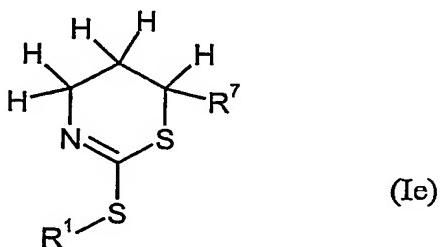
worin

- 15 R⁴ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R⁵ für Wasserstoff oder
 gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise R⁴ für C₁-C₁₂-
 Alkyl und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl steht und insbesondere R⁴
 für C₁-C₈-Alkyl und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht;



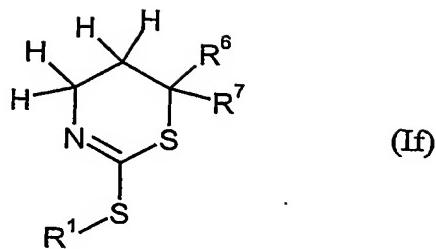
worin

- 5 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Cycloalkyl steht, vorzugsweise für C₃-C₈-Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und insbesondere für C₃-C₇-Cycloalkyl oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor, Brom, Fluor, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl steht;
- 10



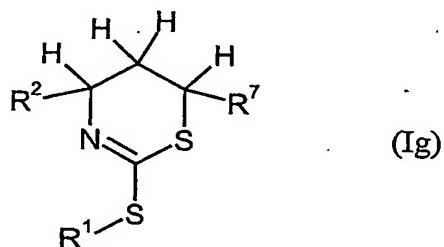
worin

- 15 R^7 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht, vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl oder gegebenenfalls 1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Chlor, Brom, Fluor, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl steht;
- 20



worin

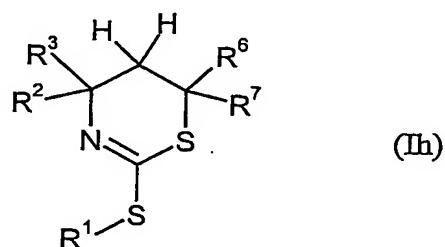
- 5 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl stehen, und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl stehen;



10 worin

- R^2 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen, vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl stehen, und insbesondere für C₁-C₈-Alkyl stehen;

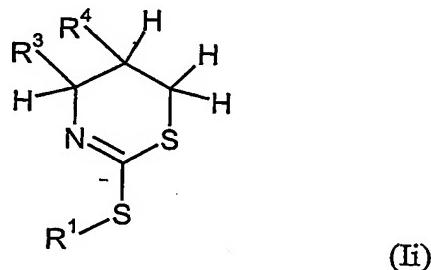
15



worin

5

R^2 , R^3 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht, vorzugsweise R^2 , R^3 und R^7 für C₁-C₁₂-Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl steht, und insbesondere R^2 , R^3 und R^7 für C₁-C₈-Alkyl stehen und R^6 für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht;

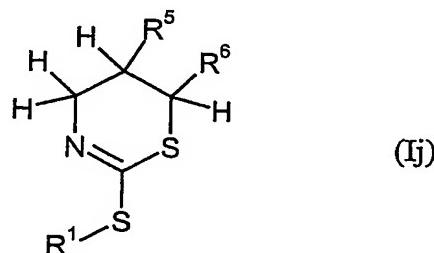


10

worin

15

R^3 und R^4 gemeinsam mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen, vorzugsweise für einen 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen, und insbesondere für einen 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen;



20

R^5 und R^6 gemeinsam mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen, vorzugs-

weise für einen 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring und insbesondere einen 3- bis 8-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können zum Teil als cis- oder trans-Isomere vorliegen. Gegenstand dieser Erfindung sind sowohl die Isomerengemische als auch die durch chromatographische Methoden Isomeren angereicherten oder Isomeren rein vorliegenden Verbindungen.

10 Die neuen Verbindungen der Formel (I) können hergestellt werden durch Umsetzung von Mercaptanen der Formel (II) oder deren Salze

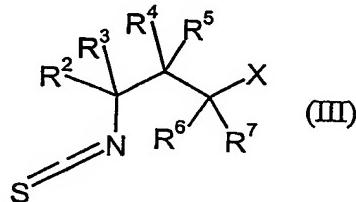


worin

15

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



20

worin

R^2 bis R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

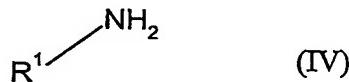
und für X Halogen oder eine Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators.

5 Alternativ hierzu können die neuen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, in dem man

a) primäre Amine der allgemeinen Formel (IV)

10

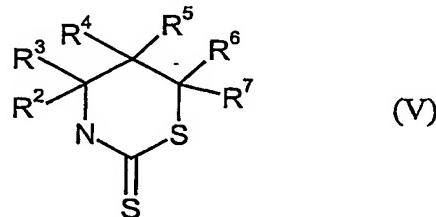


worin

R¹ die oben beschriebene Bedeutung besitzt,

15

mit einem diazotierenden Agens diazotiert und mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V) oder deren Salzen



20

in welcher

R² bis R⁷ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



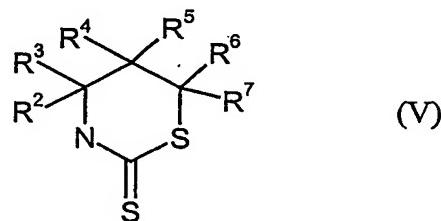
5 worin

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

und

10 X für Halogen oder eine Abgangsgruppe steht,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V) oder deren Salzen



15 in welcher

R^2 bis R^7 die oben beschriebenen Bedeutungen haben,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers umsetzt.

Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (V) mit Ausnahme von

25 4-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 5554-49-4;

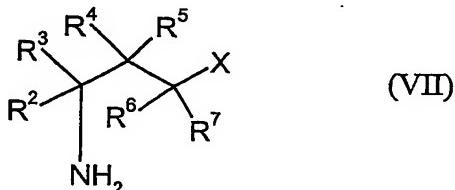
4,6,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 6268-74-2;

6-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 13091-77-5;
5-Methyl-4-phenyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 37814-88-3;
4,4,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 79696-63-2
sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der neuen Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (V) durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) oder deren Salzen

10



worin

R² bis R⁷ die oben beschriebene Bedeutungen haben,

15

und

X Halogen oder Abgangsgruppe bedeutet,

20

mit Schwefelkohlenstoff gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers.

25

Die Salze können sowohl *in situ* hergestellt und umgesetzt oder in Substanz eingesetzt werden. Als Salze können insbesondere die Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt die Alkalialisalze und besonders bevorzugt die Natrium- und Kaliumsalze verwendet werden. Die Darstellung der Salze erfolgt nach gängigen chemischen Methoden.

Die Edukte der allgemeinen Formel (II), (IV) und (VI) sind kommerziell erhältlich, literaturbeschrieben oder über einfache chemische Operationen darstellbar.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bzw. (V) und (VII) können gegebenenfalls in situ erzeugt und direkt umgesetzt oder als Reinsubstanz eingesetzt werden.

10 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen sowohl Wasser als auch alle üblichen inerten organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Chloroform, Ketone wie Aceton oder Butanon, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Dimethoxyethan oder Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Sulfolan, sowie Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäuremethylester.

15 20 Die Reaktionstemperaturen können bei den Herstellverfahren in einem großen Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und + 110°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol des Edukts der allgemeinen Formel (III) bzw. (V) oder (VII) im allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise mit 1 bis 5 Mol der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bzw. (IV) oder (VI) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

25 Als Säurefänger können sowohl organische als auch anorganische Basen verwendet werden. Als anorganische Basen kommen Carbonate, Hydroxide, Phosphate und Hydride der Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle in Betracht, bevorzugt werden die Carbonate, Hydroxide und Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet. Insbesondere bevorzugt sind Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Caesiumcarbonat,

Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid sowie Natrium- und Kaliumhydrid. Als organische Basen können primäre, sekundäre und tertiäre Amine verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, DBU, DBN sowie Pyridin, N,N-Dimethylanilin oder N,N-Dimethylpyridin.

5

Die Diazotierungen können in Gegenwart eines Alkalimetallnitrits oder eines Alkylnitrits durchgeführt werden. Als Alkalimetallnitrit können alle üblichen Alkalimetallnitrite eingesetzt werden, bevorzugt verwendet man Natrium- oder Kaliumnitrit. Als Alkylnitrit können alle üblichen Alkylnitrite, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylnitrit, Ethylnitrit, n-Propylnitrit, i-Propylnitrit und Isoamylnitrit verwendet werden. Als Katalysator der Diazotierung können Kupfer, Kupfersalze, Palladium oder Palladiumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt wird Kupferspäne, Kupfer(I)iodid, Palladium(II)acetat oder Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0).

15

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen bei Atmosphärendruck gearbeitet. Es ist aber auch möglich bei verminderten oder erhöhten Drücken, und zwar im Bereich von 0,1 bis 10 bar, zu arbeiten.

20

Als Abgangsgruppen können die Ester der Sulfonsäuren, insbesondere Mesylate, Tosylate oder Triflate verwendet werden.

25

Als Katalysatoren können gegebenenfalls Lewis-Säuren, insbesondere nach dem HSAB Konzept weiche Lewis-Säuren, oder N,N-Dimethylaminopyridin verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenso die Metallsalze und Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

30

Als Metallsalze kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie der IV. bis VII. Nebengruppe des Periodens-

systems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten lassen: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Metallsalzkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Man kann die Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Zur Herstellung der Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: die Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoesäure und gegebenenfalls substituierte Benzoesäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie z.B. Pilzen, Bakterien und Algen eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen im Materialschutz einsetzen.

5

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

10

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise handelt es sich bei den technischen Materialien um Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Holzwerkstoffe, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien, die von Mikroorganismen befallen oder zerstört werden können. Weiterhin sind unter technischen Materialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, zu verstehen, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Bevorzugt zu schützende technische Materialien sind Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kunststoffartikel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten.

15

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zum Schutz von Holz, Kunststoffen, Kühlschmiermitteln und Beschichtungssystemen wie Anstrichfarben, Lacken oder Putzen vor dem Befall durch Mikroorganismen. Ganz bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zum Schutz von Holz, Kunststoffen und Beschichtungssystemen wie Anstrichfarben, Lacken oder Putzen vor dem Befall durch Mikroorganismen.

20

25

30

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfundungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen. Insbesondere bevorzugt ist die Wirkung der Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) als Filmfungizide.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

10

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

15

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

20

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

25

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

30

Escherichia, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

5 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

10

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser

15

als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind

20

solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste

25

Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte

natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel.
Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 10 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,

wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

15 20 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

25 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere 5 Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

10 In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

15 Azaconazole, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Diclobutrazole, Difenoconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Furconazole, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, Prothioconazole, Simeconazole, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazole, 20 Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

25 **Imidazole wie:**

Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil, Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 30 Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Mepanipyrin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol ;

5 **Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:**

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclafluramid, Fenfuram, Flutanal,
Furcarbanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax,
Nicobifen, Pyrocarbold, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

10

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

15 **Sulfenamide wie:**

Dichlorfluanid, Tollyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

20

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

25 Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph,
Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsäuren Salze, wie z.B. p-Toluol-
sulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Benzthiazole wie:

30

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

5 **Benzamide wie:**

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, Tecloftalam;

10 **Borverbindungen wie:**

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

15 Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformal-deyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Tetramethylol-acetylen-diharnstoff;

20 **Iothiazolinone wie:**

25 N-Methylithiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylithiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylithiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylithiazolinon, N-Octyl-ithiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-ithiazolinone, 4,5-Benzithiazolinone;

Aldehyde wie:

30 Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd, o-Phthaldi-aldehyd;

Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

5 **quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:**

Benzalkoniumchlorid, Benzylidimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzylidimethyl-dodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Di-decyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid, Iminoctadine-tris(albesilate);

10 **Iodderivate wie:**

15 Diiiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargyl-formal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

20

Phenole wie:

25 Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoësäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

30

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, β -Brom- β -nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetrametyl-2-imidazoldinone, Di-chloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid,
5 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

10 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

15 Azoxytrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl phenyl]-3H-1,2,4-triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2)

20
Metallseifen wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat,
25 -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie:

30 Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO,
5 ZnO;

Oxidationsmittel wie:

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

10

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

15

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

20

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

25

Bethozaxin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylenedithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxyphenyl)acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamine, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxyfen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl,

30

Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenone, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

5

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

10

Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisothiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyl-dicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd.

15

20

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

25

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflumet, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

30

Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A,

Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim,

5 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Cloethocarb, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[{(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clothiazaben, Cypophenothrin, Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

10 Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Difethialone, Diflubenzuron, Dimethoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbamat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

20 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etriphos, Etoxazole, Etobenzanid,

25 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenzine, Flumethrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

30 Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydroprene,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxy carb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron,

5 Kadedrin

Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

10 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxicetin,

Naled, NI 125, Nicotin, Nitenpyram, Noviflumuron,

15 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-ethylcarbamat, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Pyri thiobac-natrium

20 Quinalphos,

25

Resmethrin, Rotenone,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep, Sulprofos,

30

Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozone, Tebufenpyrad, Tebupirimphos,
Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos,
Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenoxy, Thiamethoxam, Thiaproline,
Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiometron, Thionazin,
5 Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate,
Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron; Trimethacarb,

Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

10 **Molluscicide:**

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide;

15 **Herbizide und Algizide**

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn,
Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine,
Azafenidin, Aziprotryne, Azimsulfuron,

20 Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazon, Bentazone,
Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-Natrium, Borax,
Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos,
Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butoxydim,

25 Carbetamide, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrole, Chlomethoxyfen, Chloramben,
Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen,
Chloroacetic acid, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron,
Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin,
Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid,

30 Cyanamide, Cyanazine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-

propargyl, Cumyluron, Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron,
Cyclosulfamuron,

Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethyl, Difenoxyuron,
5 Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid,
Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron,
Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil,
Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn,

10

Eglinazine, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate,
Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,

15

Fenoxyprop, Fenoxyprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron,
Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet Flumeturon,
Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone,
Fluroxypyrr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-
isopropyl-L, Flufenpyr, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtamone,
Flumioxzim, Fluprysulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl,

20

Glyphosate, Glufosinate-ammonium

Haloxypyfop, Hexazinone,

25

Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapryifop, Imazapyr, Imazaquin,
Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,

Ketospiradox,

30

Lactofen, Lenacil, Linuron,

MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P,

Mefenacet, Mefluidide, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron,

Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole, Methoroptryne, Methyldymron,

Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron,

5 Molinate, Monalide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,

Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon,

Natriumchlorat,

10 Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,

Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen,

Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Paraquat, Pebulate, Pendimethalin,

Pentachlorophenol, Pentoxazone, Pentanochlor, Petroleum oils, Phenmedipham,

15 Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim,

Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Propisochlor,

Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyrithiobac, Pyraflufen-ethyl,

Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,

20

Rimsulfuron

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron,

Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

25

Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton,

Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb,

Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr,

Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron,

30

Vernolate.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw..

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern ohne sie in irgend einer Weise einzuschränken.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 2,81 g p-Methoxythiophenol (0,02 mol) wurden in DMF (30 mL) bei Raumtemperatur mit 0,88 g Natriumhydrid (60 %ig, 0,22 mol) versetzt. Nach 30 Minuten wurde 3,0 g Edukt (0,2 mol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = H$ und $R^4 = Me$ sowie $X = Cl$ zugetropft und die Reaktionsmischung für 8 h auf 100°C erwärmt, mit Ethanol gequencht und eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$, $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = \text{Wasserstoff}$ und $R^4 = \text{Methyl}$.
Ausbeute: 3,7 g (73 % der Theorie), Fp = 57 – 59°C

Beispiel 2

15 1,20 g Natriumhydrid (60 %ig, 0,03 mol) wurden in DMF (40 mL) bei Raumtemperatur mit 3,0 g Thiophenol (0,027 mol) und nach Beendigung der Gasentwicklung mit 4,46 g Edukt (0,027 mol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^6, R^7 = H$ und $R^4, R^5 = Me$ sowie $X = Cl$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 100°C gerührt, auf Wasser gegeben und mit Methylenechlorid extrahiert, getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = \text{Phenyl}$, R^2, R^3, R^6 und $R^7 = H$ und R^4 und $R^5 = \text{Methyl}$.
Ausbeute: 3,5 g (54 % der Theorie), Fp = 53-55°C

25

Beispiel 3

30 0,58 g p-Methylthiophenol (4,59 mmol) wurden in DMF (13 mL) mit 0,2 g Natriumhydrid (60 %ig, 5 mmol) versetzt und 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 1,0 g Edukt (4,59 mmol) der allgemeinen Formel (III) mit $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 = H$, $R^4 = \text{Cyclohexyl}$ und $X = Cl$ wurde 10 Minuten gerührt und die Reaktionsmischung auf

Wasser gegossen. Nach Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknung und einengen im Vakuum wurde der verbleibende Rückstand chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methylphenyl}$, R^2, R^3, R^5, R^6 und $R^7 = \text{H}$ und $R^4 = \text{Cyclohexyl}$.

5 Ausbeute: 0,88 g (63 % der Theorie), $R_f = 0,60$ (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

Beispiel 4

10 In DMF (20 mL) wurden 292 mg Edukt (1,17 mmol) der allgemeinen Formel (III) mit R^2, R^5, R^6 und $R^7 = \text{H}$, $X = \text{OSO}_2\text{CH}_3$ und R^3 und $R^4 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 167 mg 4-Methoxythiophenol (1,17 mmol) sowie eine katalytische Menge N,N-Dimethyl-4-aminopyridin vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100°C erwärmt und nach 1,5 h mit 118 mg (1,17 mmol) Triethylamin versetzt und weitere 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegeben, mit Methylenchlorid extrahiert und getrocknet. Der nach dem Einengen im Vakuum verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit $R^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$ und R^3 und $R^4 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ sowie R^2, R^5, R^6 und $R^7 = \text{H}$.

15 Ausbeute: 0,29 g (Ausbeute 44 % der Theorie),

20 $R_f = 0,40$ (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

Beispiel 5

25 3,19 g 4-Chloranilin (0,025 mol) wurden in Wasser (41 mL) emulgiert, mit konz. HCl (6,25 mL) versetzt und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung aus 1,83 g Natrimumnitrit (0,0265 mol) in Wasser (125 mL) zugetropft und anschließend 1 h gerührt, gefolgt von der Zugabe von Harnstoff bis zur Farblosigkeit von Jod-Stärke-Papier. Die Lösung wurde durch Natriumacetat auf ca. pH 4,5 eingestellt. Diese Lösung wurde bei 0°C zu einer Lösung von 3,67 g Thion der allgemeinen Formel (V) mit R^2, R^3, R^4, R^5 und $R^7 = \text{H}$ und $R^6 = \text{Me}$ (0,025 mol) in Aceton (125 mL), Wasser (25 mL) und NaOH (1 g in 10 mL Wasser) zugetropft. Es

30

wurde 3 h bei 0°C gerührt, auf Wasser gegeben und extrahiert. Der nach dem Trocknen verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und anschließend mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und ergab Thiazin der allgemeinen Formel (I) mit R¹ = 4-Chlorphenyl und R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ = H sowie R⁷ = Me.

5

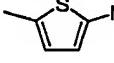
Ausbeute: 1,39 g (22 % der Theorie), R_f = 0,40 (Toluol 10 / Essigsäureethylester 1)

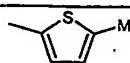
Analog zu den Beispielen 1 bis 5 wurden die in der Tabelle 1 genannten Substanzen hergestellt:

10

Tabelle 1: Verbindungsbeispiele

Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
6	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 43-44°C
7	2-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 58,5-59°C
8	2-Thienyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,44 (Tol 10 / EE 1)
9	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,51 (Tol 10 / EE 1)
10	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,32 (Tol 10 / EE 1)
11	Phenyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,38 (Tol 10 / EE 1)
12	3-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,38 (Tol 10 / EE 1)
13	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,39 (Tol 10 / EE 1)
14	4-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 42-44°C
15	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 62-63,5°C
16	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,52 (Tol 10 / EE 1)
17	3-Naphthyl	H	H	Me	H	H	H	Fp = 61-62°C
18	2,4-Me ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,43 (Tol 10 / EE 1)
19	4-Br-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,51 (Tol 10 / EE 1)
20	2-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,38 (Tol 10 / EE 1)
21	3-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,39 (Tol 10 / EE 1)
22	4-CMe ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 57 - 59°C

Bei-spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
23	3-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,56 (Tol 10 /EE 1)
24	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 68-69°C
25	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	Fp = 71-72°C
26	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,44 (Tol 10 /EE 1)
27	2-Naphthyl	H	H	Me	H	H	H	Fp = 61-62°C
28	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,28 (Tol 10 /EE 1)
29	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,65 (Tol 10 /EE 1)
30	4-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,52 (Tol 10 /EE 1)
31	3-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 /EE 1)
32	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,49 (Tol 10 /EE 1)
33	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,54 (Tol 10 /EE 1)
34		H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,42 (Tol 10 / EE 1)
35	2-Thienyl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,21 (Tol)
36	Phenyl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,19 (Tol)
37	4-Me-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,16 (Tol)
38	4-MeO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Fp = 127 – 130
39	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,32 (Tol)
40	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Fp = 68 – 70
41	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,47 (Tol)
42	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,31 (Tol)
43	3-Me-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,25 (Tol)
44	4-MeO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	R _f = 0,16 (Tol)
45	2-Thienyl	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,48 (Tol 10 / EE 1)
46	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,54 (Tol 10 /EE 1)
47	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,41 (Tol 10 /EE 1)
48	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	Fp = 62-63,5°C
49	4-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	Fp = 48-50°C
50	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,62 (Tol 10 /EE 1)

Bei-spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
51	3-F-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 / EE 1)
52	3-Me-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,41 (Tol 10 / EE 1)
53	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,34 (Tol 10 / EE 1)
54		H	H	Me	Me	H	H	R _f = 0,46 (Tol 10 / EE 1)
55	C ₆ H ₅	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 69-73°C
56	2-Thienyl	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 186-188°C
57	3-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,18 (Tol)
58	3-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,10 (Tol)
59	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,08 (Tol)
60	4-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	R _f = 0,14 (Tol)
61	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	H	Fp = 38-40°C
62	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,30 (Tol 10 / EE 1)
63	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,27 (Tol 10 / EE 1)
64	4-F-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
65	4-Me-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
66	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,26 (Tol 10 / EE 1)
67	3-MeO-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
68	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	Me	R _f = 0,44 (Tol 10 / EE 1)
69	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,58 (Tol 10 / EE 1)
70	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,64 (Tol 10 / EE 1)
71	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,66 (Tol 10 / EE 1)
72	4-F-C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,67 (Tol 10 / EE 1)
73	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,69 (Tol 10 / EE 1)
74	2-Thienyl	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	R _f = 0,69 (Tol 10 / EE 1)
75	4-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
76	4-Cl-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,55 (Tol 10 / EE 1)
77	3-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,50 (Tol 10 / EE 1)
78	3-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,38 (Tol 10 / EE 1)

Bei-spiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	physikalische Daten
79	2-Thienyl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
80	4-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,37 (Tol 10 / EE 1)
81	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,63 (Tol 10 / EE 1)
82	4-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,56 (Tol 10 / EE 1)
83	C ₆ H ₅	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,55 (Tol 10 / EE 1)
84	3-Me-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
85	2-Thienyl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,45 (Tol 10 / EE 1)
86	3-MeO-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,40 (Tol 10 / EE 1)
87	4-Cl-C ₆ H ₄	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	R _f = 0,63 (Tol 10 / EE 1)
88	Pentyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,67 (Tol 10 / EE 1)
89	Octyl	H	H	Me	H	H	H	R _f = 0,72 (Tol 10 / EE 1)
90	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,07 (Tol)
91	4-Me-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,12 (Tol)
92	C ₆ H ₅	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,14 (Tol)
93	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,19 (Tol)
94	4-F-C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,17 (Tol)
95	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Me	Me	H	H	H	Me	R _f = 0,14 (Tol)
96	C ₆ H ₅	Me	H	H	H	H	H	R _f = 0,42 (Tol 10 / EE 1)
97	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	H	H	H	H	H	R _f = 0,86 (Tol 10 / EE 1)
98	4-Me-C ₆ H ₄	Me	H	H	H	H	Me	R _f = 0,47 (Tol 10 / EE 1)
99	2-Thienyl	Me	H	H	H	H	Me	R _f = 0,15 (Tol 10 / EE 1)

Anwendungsbeispiel A

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze wurden die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

5

Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wurde, wurde jeweils mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5 000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgte Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 3 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Inkubationszeit bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde die MHK bestimmt. Die MHK ist die niedrigste Wirkstoffkonzentration, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in Tabelle 2 angegeben.

10

Tabelle 2 Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr	Penicillium brevicaule	Chaetomium globosum	Aspergillus niger
51	< 200	< 200	200
45	< 50	< 50	< 200
6	20	20	50
11	< 50	< 50	< 50
1	< 100	< 100	< 200
67	< 100	< 100	< 200
62	< 50	< 100	< 100
79	100	< 100	
81	200	< 100	
4		100	
82		100	
61		200	

Anwendungsbeispiel B

Zur Prüfung von Dispersionsanstrichen auf Schimmelfestigkeit wurde wie folgt verfahren:

5

Das zu prüfende Anstrichmittel wurde beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen. Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten, wurde ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h, 20°C) ausgelaugt; ein weiterer Teil wurde mit einem warmen Frischluftstrom behandelt (7 Tage, 40°C).

10

Die so vorbereiteten Proben wurden daraufhin auf einen Agar-Nährboden gelegt und sowohl Proben als auch Nährboden mit Pilzsporen kontaminiert. Nach 2- 3-wöchiger Lagerung (29 ± 1 °C, 80-90% rel. Luftfeuchte) wurde abgemustert.

15

Der Anstrich wird dann als dauerhaft schimmelfest eingestuft, wenn die Probe pilzfrei bleibt oder höchstens einigen geringen Randbefall erkennen lässt.

Zur Kontamination wurden Pilzsporen folgender Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

20

Alternaria tenuis

Aspergillus flavus

25

Aspergillus niger

Aspergillus ustus

Cindosporum herbarum

30

Paecilomyces variotii

Penicillium citrium

Aureobasidium pullulans

5

Stachybotrys chartarum

10

Schimmelfest sind Anstriche gemäß Rezeptur A (auch nach Auslaugung und Windkanalexposition) wenn sie beispielsweise 1,5 % (bezogen auf Feststoff) der Beispielverbindung 47 enthalten.

Rezeptur A: Außendispersionsfarbe auf Basis von Acroal 290 D (Styrolacrylat)

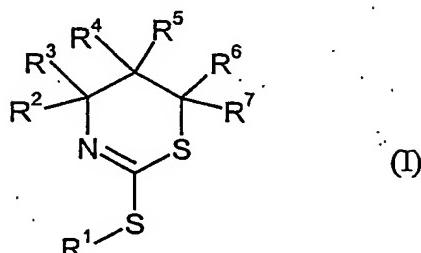
Handelsname	Gew.-Teile	Chemische Bezeichnung
Bayer Titan RKB2	40	Titandioxid
Talkum V58 neu	10	Magnesiumsilikat wasserhaltig
Durcal 5	45	Calcit CaCO ₃
Walsroder MC 3000 S 2 %ig	30	Methylcellulose
H ₂ O	6,5	Destilliertes Wasser
Calgon N 10 %ig	3	Polyphosphat
Pigmentverteiler A 10 %ig	1	Polyacrylsäuresalz
Agitan 281, 1:1 in Texanol	1	
Testbenzin	5	Gemisch aliph. Kohlenwasserstoffe
Butylglykolacetat	1.5	Butylglykolacetat
Acronal 290 D (Bindemittel)	71	Polyacrylsäureester
Gesamt	219	

Feststoffgehalt 135,5 = 61,6%.

15

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5 in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Heterocyclyl steht,

10 und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

15 oder

jeweils zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen,

20 sowie deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin in Formel (I)

5

R¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder 5- bis 7-gliedriges Heterocycl mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, welches gegebenenfalls einen ankondensierten 6-gliedrigen aromatischen Ring enthält, steht,

und

10

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

15

oder

20

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, worin in Formel (I)

30

R1 für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für 1-bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Hydroxy, Nitro, Nitrilo, Amino, (Di)-C₁-C₆-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, oder für 5- bis 6-gliedriges

Heterocycl mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen aus der Reihe N,O,S, welches gegebenenfalls einen ankondensierten aromatischen 6-Ring enthält und welches gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl substituiert ist, steht,

5.

und

R² bis R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder für gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, wobei mindestens einer der Substituenten R² bis R⁷ von Wasserstoff verschieden ist,

10

15

oder

20

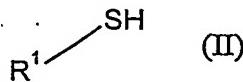
25

zwei Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ zusammen mit den C-Atomen an die sie gebunden sind für einen gegebenenfalls 1-bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituierten 3- bis 12-gliedrigen carbocyclischen Ring stehen und die verbleibenden Substituenten aus der Reihe R² bis R⁷ für Wasserstoff stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

Mercaptanen der Formel (II) oder deren Salze

5

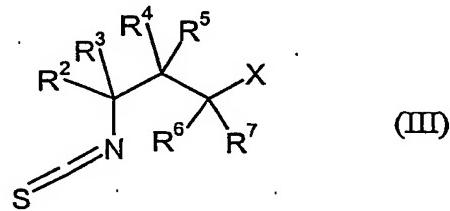


worin

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

10

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

15

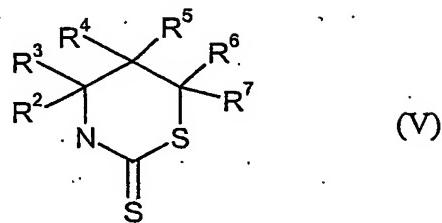
R^2 bis R^7 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und für X Halogen oder eine Abgangsgruppe steht

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

5. Verbindungen der Formel



5 in welcher

R² bis R⁷ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

oder deren Salze,

10 mit Ausnahme von

4-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 5554-49-4;

4,6,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 6268-74-2;

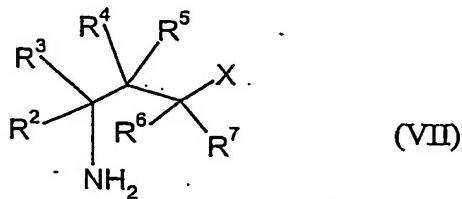
15 6-Methyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 13091-77-5;

5-Methyl-4-phenyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 37814-88-3;

4,4,6-Trimethyl-1,3-thiazinane-2-thione, CAS 79696-63-2

sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) oder deren Salze



worin

R² bis R⁷ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

5 und

X Halogen oder Abgangsgruppe bedeutet,

mit Schwefelkohlenstoff gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurefängers umsetzt.

10 7. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.

15 8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Holz, Kunststoffe, Anstrichfarben, Lacke und Putze handelt.

20 9. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf den Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken lässt.

25 10. Mikrobizide Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

30 11. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weiterere antimikrobiell wirksame Verbindung aus der Reihe der Fungizide,

Bakterizide, Akarizide, Nematizide, Algizide und/oder Insektizide enthalten ist.

12. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1.

5 13. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen oder zur Verhütung von Pilzbefall.

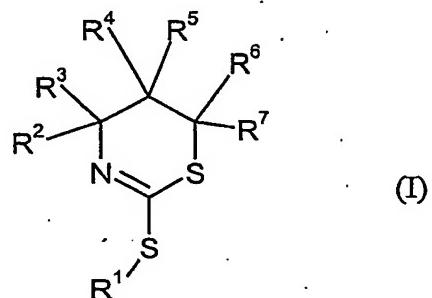
10 14. Verfahren zur Bekämpfung oder zur Verhütung von Pilzbefall an Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig eine durch Pilze befallene oder gefährdete Stelle der Pflanze oder den Ort ihres Wachstums mit mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 behandelt.

15

Substituierte Thiazine als Materialschutzmittel

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die neuen Thiazine der Formel (I)



worin die Substituenten R¹ bis R⁷ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sowie deren Metallsalze und Säureadditionsverbindungen eignen sich hervorragend zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall durch Mikroorganismen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.